



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 351 759**

⑫ Número de solicitud: 200930516

⑮ Int. Cl.:
C04B 35/48 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **27.07.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
10.02.2011

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Torrecillas San Millán, Ramón y**
Díaz Rodríguez, Luis Antonio

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

② Título: **Material compuesto nanoestructurado de circonita estabilizada con ceria y alúmina dopada con circonita, procedimiento de obtención y usos.**

③ Resumen:

Material compuesto nanoestructurado de circonita estabilizada con ceria y alúmina dopada con circonita, procedimiento de obtención y usos.

La presente invención proporciona un material compuesto nanoestructurado de circonita estabilizada con ceria dopada con γ -alúmina y α -alúmina dopada con circonita, su procedimiento de obtención y sus aplicaciones, tales como prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes dentales, componentes mecánicos para bombas, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica, herramientas de corte, etc.

ES 2 351 759 A1

DESCRIPCIÓN

Material compuesto nanoestructurado de circonita estabilizada con ceria y alúmina dopada con circonita, procedimiento de obtención y usos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material compuesto nanoestructurado de circonita y alúmina con excelentes propiedades mecánicas que lo hacen muy adecuado para aplicaciones como prótesis de rodilla, prótesis de cadera, implantes dentales, componentes mecánicos para bombas, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica, herramientas de corte, etc.

Estado de la técnica anterior

Los materiales cerámicos han sido considerados desde hace mucho tiempo como uno de los sustitutos artificiales para todo tipo de prótesis, principalmente las de tipo cadera y rodilla. Una de las primeras cerámicas avanzadas en ser utilizadas como implante ortopédico fue la alúmina [Christel, P. Meunier, A., Dorlot, J.M., Crolet, J.M., Witvoet, J., Sedei, L., *et al.*, Ann NY Acad. Sci., 523: 234-56, (1998)]. Sin embargo, la elevada fragilidad y los consiguientes fallos que se produjeron en las prótesis elaboradas con este material procuraron el advenimiento del uso de la circonita de grado biomédico. Prácticamente hasta el año 2005, se habían implantado en todo el mundo, principalmente en USA y Europa, más de 600.000 cabezas femorales de circonita. Precisamente, la mejora de los valores de tenacidad de los materiales de circonita se ha descrito ampliamente en la literatura como un mecanismo de endurecimiento por transformación de fases, que implica la transformación de la fase tetragonal metaestable de circonita en la fase monoclinica estable a temperatura ambiente, todo ello con la consiguiente expansión volumétrica que dicho paso conlleva, y que origina importantes tensiones de compresión. Para intentar evitar esa transformación reversible de la fase tetragonal (alta temperatura) a monoclinica (temperatura ambiente), la circonita es habitualmente dopada con ciertas proporciones de óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, que permiten la retención de la estructura tetragonal a temperatura ambiente y, por tanto, ejerciendo un control de la tensión inducida por la transformación $t \rightarrow m$ al obstaculizar la propagación de las grietas, con el consiguiente aumento de la tenacidad del material [Nelly, J.B., and Denry, I., Dental Materials, 24, 289-298, (2008)]. Sin embargo, ese carácter metaestable que posee la circonita tetragonal, hace que procesos, como el mecanizado de las piezas sinterizadas e incluso su pulido, provoquen la transformación espontánea a monoclinica con la consiguiente desestabilización de la pieza cerámica. Por otro lado, también está muy bien documentado [Sato, T., Ohtaki, S., Shimada, M., J. Mater. Sci., 20, 1466-1470, (1985)], [Sato, T., Shimada, M., J. Am. Ceram. Soc., 67, 212-213, (1984)], [Sato, T., Shimada, M., J. Am. Ceram. Soc., 68, 256-359, (1985)], [Lange, F.F., Dunlop, G.L., Davis, B.I., J. Am. Ceram. Soc., 69, 237-240, (1986)], [Chevalier, J., Calés, B., Drouin, J.M., J. Am. Ceram. Soc., 82, 2150-2154, (1999)], [Guo, X., J. Phys. Chem. Solids, 60, 539-546, (1999)] la propensión de la circonita estabilizada a degradarse a temperatura ambiente en contacto con fluidos tanto corporales como con agua, por lo que ha dejado de ser utilizada como material cerámico monolítico como prótesis ante las expectativas de rotura catastrófica que la misma presenta. Este fenómeno, conocido como envejecimiento de la circonita, origina múltiples efectos sobre la superficie de las piezas sinterizadas, con arranques de granos, microgrietas e intensificándose aún más en profundidad en los materiales óxido-cerámicos debido a la absorción de agua que tiene lugar en el vértice de la grieta, lo que origina una disminución importante de la energía superficial en condiciones húmedas o en contacto con atmósfera de aire y facilita la propagación de la misma, y con ello la fractura retardada del material. Aunque este fenómeno fue primeramente descubierto en el vidrio es actualmente aceptado para la mayor parte de los materiales cerámicos [B. Lawn; Fracture of Brittle Solids, Cambridge University Press, (1993)].

Para evitar los problemas derivados del crecimiento lento de grietas, existe la posibilidad de utilizar cerámicas con enlaces covalentes como el carburo de silicio o el nitruro de silicio, que son prácticamente insensibles a dicho fenómeno, pero que requieren unos métodos de procesamiento más costosos, debido sobre todo a la mayor temperatura a la que han de ser sinterizadas, empleando hornos de atmósfera controlada.

Por otro lado, la utilización del mecanismo de reforzamiento por transformación que posee la circonita ha tenido especialmente aplicación en la mejora del comportamiento mecánico de la alúmina, que aunque presenta un alto nivel de dureza, una alta estabilidad química y una alta resistencia a la corrosión, lo que la convierte en uno de los materiales cerámicos más utilizados industrialmente, sobre todo en el campo de los materiales refractarios, su baja tenacidad a la fractura (K_{IC}), la hace por sí sola ser un material poco fiable en aplicaciones estructurales o biomédicas de tipo estructural. De esta forma, por ejemplo, han sido ampliamente estudiados los compuestos de alúmina dopada con circonita [D.J. Green, R.H.J. Hannink, M.W. Swain, Transformation toughening of ceramics; (1989) p 232], [N. Claussen, J Am Ceram Soc; 59 [1-2], 49-51, (1976)], [N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst, Am Ceram Soc Bull.; 56 [6], 559-562, (1977)], [F.F. Lange, J Mater Sci; 17, (1982) 247-254], [S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya J Am Ceram Soc; 69, 169, (1986)], [P.F. Becher, K.B. Alexander, A. Bleier, S.B. Waters, W.H. Warwick, J Am Ceram Soc; 76, 657, (1993)] con el fin de realizar una mejora de ese comportamiento estructural de la alúmina monolítica.

La adición de circonita tetragonal como segunda fase en los materiales de alúmina genera un incremento en la resistencia a la flexión, a la fatiga y en la tenacidad a la fractura, respecto a los producidos con alúmina monolítica. Para el procesamiento de estos materiales compuestos generalmente se utiliza circonita estabilizada con itria, con titania o con ceria, de forma que la circonita no sufra el cambio de fases tetragonal-monoclinica durante el enfriamiento del material sinterizado. El mecanismo de reforzamiento en estos materiales, denominados ZTA (Zirconia-Toughened-Alumina), actúa una vez que la grieta alcanza la región en la que se encuentran las partículas de circonita, promoviendo la absorción de energía por parte de los cristales de circonita y el cambio de la estructura cristalina de la misma, pasando

de la fase tetragonal a monoclínica. Este cambio de estructura provoca un incremento del volumen generando tensiones de compresión en la matriz de alúmina que ayudan al cierre de la grieta, creando una barrera de energía ante cualquier crecimiento posterior de la misma.

Los materiales compuestos ZTA pueden ser obtenidos por diversas rutas. Los procedimientos convencionales incluyen la mezcla mecánica de los polvos y/o la molienda mediante un molino de atrición o por hidrólisis de alcóxidos de circonio en una suspensión dispersa de alúmina [B.J. Fegley, P. White, H.K. Bowen, J Am Ceram Soc; 68 [2]: C 60-62, (1985)], [G.I. Messing, S.I. Hirano, H. Hausner, Ceramic Powder Science III; 979, (1990)]. Sin embargo, a través de estos procedimientos no es posible lograr una microestructura con tamaños de granos finos y homogéneamente distribuidos.

Para solventar las limitaciones presentadas por los métodos anteriores, en la literatura científica se hace referencia de una ruta coloidal para la síntesis de nanocompuestos de alúmina-circona caracterizada por la no utilización de estabilizantes para la circona y por la homogénea distribución final de la nanofase de circona tanto en los bordes de grano como en el seno de los cristales de alúmina [M. Schehl, L.A. Díaz and R. Torrecillas, Acta Materialia; 50, [5], 1125-1139, (2002)]. Tal y como se menciona en dicha ruta de procesamiento, se evita la utilización de estabilizantes una vez que los tamaños de circona obtenidos son prácticamente iguales e inferiores al tamaño crítico para la transformación espontánea a circona monoclínica [Heder, A.H., Claussen, N., Priven, W.M., Rule, M., J. Am. Ceram. Soc., 65, 642-650, (1982)]. Por otro lado, la homogénea distribución final de las nanopartículas de circona afecta de forma importante a la evolución de la microestructura durante el sinterizado y consiguientemente a las propiedades del material denso.

Siguiendo dicha ruta [M. Schehl, L.A. Díaz and R. Torrecillas, Acta Materialia; 50, [5], 1125-1139, (2002)], se pueden alcanzar incrementos importantes en la tenacidad a la fractura (K_{IC}) respecto a los valores de la alúmina monolítica, llegando incluso a $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Aún siendo relevante el alto valor de K_{IC} , lo más importante de esta nueva ruta es el incremento en el umbral del factor de intensidad de tensiones por debajo del cual no existe riesgo de propagación de grietas, K_{I0} , de forma que los valores K_{IC} y K_{I0} en los materiales resultantes están muy próximos [J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, C. Pecharromán, J. S. Moya, L.A. Díaz, and R. Torrecillas, 5-7, 1297-1301, (2005)].

Otros autores han propuesto también una mejora de la tenacidad de los compuestos de alúmina mediante la utilización como segunda fase de circona estabilizada con ceria (Ce-TZP). En estos materiales el empleo de Ce-TZP hace que previsiblemente la tenacidad a la fractura sea bastante superior a la presentada por los nanocompuestos de alúmina-circona. De esta forma, mediante el control sobre el contenido de ceria, la microestructura del material y el porcentaje de circona monoclínica transformada [K. Tsukuma, M. Shimada, J. Mater. Sci., 20, 1178-84, (1985)], se puede llegar a alcanzar valores de tenacidad a la fractura superiores a $16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ utilizando proporciones de ceria entre el 10-12% molar.

Siguiendo esta idea, algunos autores [M. Nawa, K. Yamaguchi, M. Toki, U.S. Patent 7012036 de 14 de marzo de 2006] han dado a conocer un procedimiento para la obtención de materiales compuestos de alúmina y Ce-TZP que ellos denominan como una nanoestructura dual. La microestructura de este material se caracteriza por la existencia de un primer grupo de granos de circona estabilizada con ceria dentro de los que se encuentran dispersos como una segunda fase cristales de alúmina y éstos, a su vez, contienen cristales más pequeños de circona estabilizada. El procesamiento de este nanocompuesto se realiza por el método tradicional de mezcla de polvos, en este caso de tipo nanométrico. Se podría decir que es un nanocompuesto con una nanoestructura de tipo interpenetrada [M. Nawa y K. Niihara, Ceramic based nanocomposites. En: "Metal and Ceramic Matrix Composites", Edited by B. Cantor, F. Dunne and I. Stone, IOP Publishing Ltd., chapter 22, (2004)]. Las propiedades mecánicas y el ensayo de crecimiento lento de grietas en estos nanocompuestos han sido medidas [R. Benzaid, J. Chevalier, M. Saadaoui, G. Fantozzi, M. Nawa, L. A. Díaz, R. Torrecillas, Biomaterials, 3636-3641, (2008)], obteniéndose valores de K_{I0} de aproximadamente $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y de K_{IC} de $8,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, que se encuentran por encima de los estándares biomédicos para prótesis del tipo de alúmina y circona monolíticas.

La invención propuesta proporciona un nuevo procedimiento de obtención que mejora la poca fiabilidad de los materiales actualmente conocidos de alúmina-circona-ceria. Este nanocompuesto, que presenta simultáneamente valores de K_{IC} y K_{I0} superiores a 9 y $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente, se consigue mediante el dopado dual de dos tipos de nanopartículas: circona estabilizada con ceria por un lado y alúmina por otro. La mezcla posterior de ambos grupos de nanopartículas dopadas produce mediante sinterizado un material con un umbral del factor de intensidad de tensiones K_{I0} muy superior a los presentados por los materiales de alúmina-circona conocidos hasta el momento.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un material compuesto nanoestructurado de circona estabilizada con ceria dopada con γ -alúmina y α -alúmina dopada con circona, procedimiento de obtención y sus aplicaciones.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material compuesto nanoestructurado (en adelante material de la invención) que comprende:

- a) ZrO_2 estabilizada con CeO_2 , con un tamaño medio de partícula entre 50 y 1000 nm, dopada con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una concentración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 5% y 50% en volumen con respecto al total de (a) y con tamaños medios inferiores a 50 nm.

ES 2 351 759 A1

- b) α -Al₂O₃, con un tamaño medio de partícula entre 150 y 400 nm, dopada con nanopartículas de ZrO₂, con un tamaño medio de partícula ≤ 40 nm y una concentración de ZrO₂ entre 0.5% y 5% en peso con respecto al total de (b), situadas en los bordes de grano de la α -Al₂O₃.

5 En la presente invención se entiende por materiales compuestos a aquéllos que cumplen las siguientes propiedades:

- Están formados de 2 o más componentes indistinguibles físicamente y no separables mecánicamente a simple vista.
- 10 - Presentan varias fases mineralógicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.
- Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia).

15 El término nanoestructurado se refiere a una estructura con un tamaño intermedio entre las estructuras moleculares y microscópicas (de tamaño nano-micrométrico). Las nanopartículas pueden tener un tamaño entre 0.1 y 100 nm en cada dimensión espacial.

20 En una realización preferida del material de la invención, la concentración de CeO₂ está entre 10% y 12% molar con respecto al total de la ZrO₂ estabilizada con CeO₂ en (a) y la concentración de γ -Al₂O₃ es del 20% en volumen con respecto al total de (a).

25 En otra realización preferida del material de la invención, con respecto al total de (b), la concentración de ZrO₂ es del 2.5% en peso.

Y en otra realización preferida del material de la invención, la concentración de (a) está entre 60% y 80% en volumen con respecto al total del material.

30 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material de la invención (en adelante procedimiento de la invención) que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de una suspensión de polvo de ZrO₂ estabilizada con CeO₂ con una disolución de una sal de aluminio,
- 35 b) secado de la suspensión obtenida en la etapa (a),
- c) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (b),
- d) tratamiento térmico del polvo tamizado obtenido en la etapa (c),
- 40 e) mezcla de una suspensión de polvo de α -Al₂O₃ con una disolución de un alcóxido de circonio o una sal de circonio,
- f) secado de la suspensión obtenida en la etapa (e),
- 45 g) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (f),
- h) tratamiento térmico del polvo tamizado obtenido en la etapa (g),
- 50 i) mezcla y suspensión de los polvos obtenidos en las etapas (d) y (h),
- j) secado de la suspensión obtenida en la etapa (i),
- k) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (j),
- 55 l) conformado del polvo tamizado obtenido en la etapa (k) y
- m) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (l).

60 Los inventores han desarrollado un procedimiento para la obtención de materiales compuestos nanoestructurados complejos de tres fases circona-alúmina-ceria empleando una metodología coloidal para modificar superficialmente los nanopolvos cerámicos utilizados mediante diversos precursores, fundamentalmente alcóxidos. Esta vía de procesamiento se basa en el hecho de que en la superficie de los nanopolvos existen grupos hidroxilo (OH⁻) con un fuerte carácter nucleófilo que reaccionan con los alcóxidos metálicos añadidos. Así, en presencia de un alcóxido de metal, se produce el ataque de los pares de electrones libres del oxígeno de los nanopolvos al metal, de carácter electrófilo, desplazando a uno de los grupos alcóxido por tener menor carácter nucleófilo. A partir de ese momento, el agua fisisorbida sobre las nanopartículas actúa como catalizador y continúa el proceso sobre el resto de los grupos alcóxido. Mediante

el control de las variables de procesamiento, por este procedimiento, se pueden obtener distribuciones homogéneas de nanopartículas de 2 a 20 nm sobre las superficies de las nanopartículas de circonia y de alúmina. Una vez obtenidos los polvos nanocompuestos o modificados superficialmente, se procesan de forma convencional mediante la tradicional mezcla de polvos.

El procedimiento de obtención de polvos nanoestructurados de circonia-alúmina-ceria objeto de la presente invención se lleva a cabo a partir de los siguientes materiales de partida:

- Polvo de circonia estabilizada con ceria (TZP-Ce), con una concentración total de ceria entre 10% y 12% molar y un tamaño medio de partícula entre 0.05 y 1 μm .
- Cloruro de aluminio o alcóxido de aluminio.
- Polvo de alúmina de elevada pureza, con un tamaño medio de partícula entre 0.1 y 1 μm .
- Alcóxido de circonio.
- Etanol absoluto, como medio solvente.

El procedimiento de obtención del material de la invención se lleva a cabo mediante dos vías de dopaje:

En una primera vía, el polvo de TZP-Ce se recubre con nanopartículas de γ -alúmina, empleando para ello el cloruro de aluminio o algún alcóxido de aluminio, y más tarde se somete a un tratamiento térmico para activar la formación de dicha alúmina de transición. Este recubrimiento se lleva a cabo mediante dos tipos de reacciones: i) inicialmente el cloruro de aluminio se introduce en un medio solvente, obteniéndose un etoxicloruro de aluminio que posteriormente se añade a la suspensión de polvos de TZP-Ce correspondiente y ii) los grupos OH^- que recubren estos polvos de TZP-Ce reaccionan con la parte metálica del alcóxido de aluminio añadido, produciéndose un recubrimiento de dichas nanopartículas de circonia. La reacción i) podría también ser realizada directamente a partir de un alcóxido de aluminio comercial, sin pasar por su formación a través de una sal de aluminio.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (a) se mezcla una suspensión de polvo de ZrO_2 estabilizada con CeO_2 en un medio solvente, preferiblemente una solución de alcohol, y más preferiblemente de etanol absoluto, a una concentración entre 60-75% en peso, con una solución de una sal de aluminio, preferiblemente AlCl_3 o un alcóxido de aluminio, diluida en un medio solvente, preferiblemente una solución de alcohol, y más preferiblemente de etanol absoluto, a una concentración entre 95-97% en peso, y se mantiene bajo agitación, preferiblemente magnética o mecánica.

Para realizar el dopado de la ZrO_2 estabilizada con CeO_2 con γ -alúmina, la mezcla en la etapa (a) se lleva a cabo añadiendo, preferiblemente gota a gota, la solución de etoxicloruro de aluminio, obtenida a partir del AlCl_3 , o la solución del alcóxido de aluminio a la suspensión del polvo de TZP-Ce, en las proporciones adecuadas.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el secado de la etapa (b) se lleva a cabo en dos pasos: primero a una temperatura \leq a 70°C, bajo agitación, preferiblemente magnética o mecánica, y segundo a una temperatura entre 110-120°C durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el tamizado de la etapa (c) se lleva a cabo a una abertura de malla \leq a 63 μm , preferiblemente por una malla de nylon.

En otra realización preferida de dicho procedimiento, el tratamiento térmico de la etapa (d) se lleva a cabo mediante un calentamiento, preferiblemente en un horno eléctrico de laboratorio, con una rampa entre 5 y 10°C/min hasta una temperatura final entre 800 y 1100°C, que se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 3 h, para favorecer la formación de la γ -alúmina sobre las nanopartículas de TZP-Ce. Por resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos, se ha comprobado que el tipo de alúmina de transición que se forma sobre los nanopolvos con el tratamiento térmico a esta temperatura es precisamente de una γ -alúmina.

En una segunda vía, el polvo de alúmina (tipo α) también se recubre con nanopartículas de circonia utilizando un alcóxido de circonio. Para ello, el polvo de alúmina se suspende en un medio solvente bajo agitación. A dicha suspensión se añade, en la proporción adecuada, la cantidad de alcóxido de circonio correspondiente para conformar la composición deseada. En este caso, se origina también una reacción de sustitución de los grupos OH^- que poseen los granos de alúmina y los cationes metálicos pertenecientes al alcóxido (circonio en este caso) produciéndose un recubrimiento superficial de dichos nanopolvos de alúmina.

Por tanto, en una realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (e) se mezcla una suspensión de polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un medio solvente, preferiblemente una solución de alcohol, y más preferiblemente de etanol absoluto con una pureza superior al 99.97%, a una concentración entre el 60-75% en peso, con una solución de una sal de circonio, preferiblemente un alcóxido de circonio, y más preferiblemente isopropóxido de circonio, diluida en un medio solvente, preferiblemente una solución de alcohol, y más preferiblemente de etanol absoluto, a una concentración entre 50-55% en peso.

ES 2 351 759 A1

Para realizar el dopado de la α -alúmina con circonia, la mezcla en la etapa (e) se lleva a cabo añadiendo, preferiblemente gota a gota, la solución de alcóxido de circonio a la suspensión del polvo de α -Al₂O₃, en las proporciones adecuadas.

5 En otra realización preferida del procedimiento, el secado de la etapa (f) se lleva a cabo en dos pasos: primero a una temperatura \leq a 70°C bajo agitación, preferiblemente magnética o mecánica, y segundo a una temperatura entre 110-120°C durante un periodo de tiempo de al menos 24 h.

10 En otra realización preferida del procedimiento, el tamizado de la etapa (g) se lleva a cabo a una abertura de malla \leq a 63 μ m, preferiblemente por una malla de nylon.

15 En otra realización preferida del procedimiento, el tratamiento térmico de la etapa (h) se lleva a cabo mediante un calentamiento con una rampa entre 5 y 10°C/min hasta una temperatura final entre 850-1000°C, que se mantiene durante un periodo de tiempo entre 1-3 h, para procurar la cristalización de las nanopartículas de circonia sobre los nanocristales de alúmina (polvos nanoestructurados).

20 Los polvos nanoestructurados obtenidos por las dos vías anteriores son analizados independientemente para conocer su densidad real mediante picnometría de helio y para poder realizar las mezclas oportunas de todas las composiciones en volumen.

25 En una realización preferida del procedimiento de la invención, en la etapa (i) se mezclan los polvos obtenidos en las etapas (d) y (h), en las proporciones adecuadas, y se suspenden en un medio solvente, preferiblemente una solución de alcohol, y más preferiblemente de isopropanol, sometándose a una homogeneización durante un periodo de tiempo de al menos 72 h.

30 La mezcla en la etapa (i) se lleva a cabo en un medio industrial de dispersión, preferiblemente en un bote de polipropileno, con bolas de circonia-itra con un diámetro entre 2-5 mm y se mantiene durante un periodo de tiempo comprendido entre 48 y 78 h en un molino, preferiblemente de rulos, para lograr una perfecta homogeneización de las composiciones requeridas.

35 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el secado de la etapa (j) se lleva a cabo a una temperatura \leq 70°C.

40 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, la etapa (l) se lleva a cabo mediante prensado isostático en frío o cualquier otro medio de conformado cerámico seleccionado de la lista que comprende colaje, colaje presión o colaje en cinta.

45 En la Figura 1 y la Figura 2 se muestra la microestructura de la morfología final que se obtiene después del tratamiento térmico de dichos polvos a 900°C y 850°C, tanto para la formación de la γ -alúmina sobre la circonia como de la circonia sobre la alúmina, respectivamente.

50 En otra realización preferida del procedimiento, el sinterizado de la etapa (m) se lleva a cabo a una temperatura entre 1450°C y 1500°C.

55 Además, un último aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de la invención para la fabricación de un producto seleccionado de la lista que comprende prótesis de rodilla, prótesis de cadera, componentes mecánicos para bombas, implantes dentales, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

60 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

55 Descripción de las figuras

60 Figura 1.- Microfotografía mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de cristales de circonia (tonos oscuros) embebidos en una fase de alúmina de transición (γ -alúmina) (tonos más claros).

Figura 2.- Aspecto morfológico de los cristales de alúmina recubiertos por circonia observados por TEM.

Figura 3.- Bola del material cerámico nanoestructurado prensado isostáticamente en frío y sinterizado a 1475°C/1 h.

65 Figura 4.- Microestructuras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de la composición A80%vol./B20%vol., siendo A = (ZrO₂12%molCeO₂) + 20%vol- γ -alúmina y B = Alúmina + 2.5%(peso) ZrO₂, tratada térmicamente a 1475°C/1 h.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan como guía adicional para el experto medio en la materia y en ningún caso deben considerarse como una limitación de la invención.

Con el objeto de llegar a una mejor comprensión del objeto y funcionalidad de esta patente, y sin que se entienda como soluciones restrictivas, se describirán dos ejemplos de composiciones:

Ejemplo 1

Se realizó la composición:

- Composición A80%/B20% (% en volumen) de las siguientes mezclas:

- a) A = (ZrO_2 12% mol CeO_2) + 20% vol γ -alúmina

- b) B = Alúmina + 2.5%(peso) ZrO_2 .

Las materias primas intervinientes de partida son:

- Alúmina:

- a) Taimei (TM-DAR) (γ - Al_2O_3).

- Circona:

- a) Daichi (TZP-12% molar CeO_2).

- Isopropóxido de Zr (Sigma-Aldrich) ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$)

- Cloruro de aluminio (AlCl_3 , 99.9% de pureza) (Sigma-Aldrich).

En primer lugar, se caracterizan las materias primas pulverulentas: alúmina y circona. Para ello se utiliza un picnómetro de helio para conocer las densidades reales de dichos polvos. Previamente a la medida, se han de mantener a 120°C en una estufa de laboratorio hasta conseguir un peso constante del producto a analizar. En nuestro caso, las densidades obtenidas fueron las siguientes:

TABLA 1

	Alúmina Taimei TM-DAR	Circona Daichi
Densidad real (g/cm^3)	3,9315	6,2673

Para obtener la composición A partimos de 100 g de circona. Teniendo en cuenta la densidad de la misma ($6,2673 \text{ g/cm}^3$) en volumen representa $15,956 \text{ cm}^3$. Dado que se pretende dopar a esos granos de circona con el 20% de γ -alúmina ($\rho = 3,65 \text{ g/cm}^3$), este porcentaje representa $3,989 \text{ cm}^3$ de γ -alúmina. Transformado en peso serían 14,56 g de γ -alúmina. Por tanto, la cantidad de AlCl_3 que tendríamos que pesar sería de 38,079 g, considerando los pesos moleculares tanto de la γ -alúmina (101,96 moles) como del AlCl_3 (266,66 moles). Los 38,079 g de AlCl_3 fueron puestos a continuación, bajo una campana con capacidad de extracción de gases ácidos, en etanol absoluto (1.100 ml) y con agitación magnética con un imán recubierto de teflón para provocar la completa disolución del polvo añadido. Es necesario tener precaución en la adición del polvo de cloruro de aluminio sobre el etanol absoluto dado la fuerte reacción exotérmica que se produce acompañado con el consiguiente desprendimiento de vapores ácidos de cloro. Una vez que se ha producido la completa disolución del polvo en el alcohol, se comienza a añadir esta disolución gota a gota sobre la suspensión de los 100 g de circona que están siendo dispersados con antelación, también bajo agitación magnética, en otro vaso de precipitado. Una vez que se ha incorporado gota a gota el etoxiclóruo de aluminio sobre la suspensión de la circona, y siempre bajo agitación magnética, se procede al secado de la suspensión por debajo de 70°C. Cuando el material está prácticamente seco, se introduce en una estufa de laboratorio a 70°C durante 24 h, intentando disgregar manualmente los grumos producidos, y pasado ese tiempo se procede a secar durante otras 24 h a 120°C dicho polvo. Cuando este está completamente seco, se procede a la destrucción de los aglomerados y molidura en un molino de bolas de circona de tipo planetario hasta conseguir el tamizado del material por debajo de la abertura de malla inferior a los $63 \mu\text{m}$. En estas condiciones, el material está listo para ser introducido en un horno de laboratorio a la temperatura de 900°C durante 2 h (rampa de subida de 10°C/min) para favorecer la cristalización de las nanopartículas de γ -alúmina sobre los granos de circona. Terminada la activación térmica de estos polvos se procede al cálculo de la densidad real de los mismos por picnometría de helio. El resultado que se obtiene es el siguiente: $5,6936 \text{ g/cm}^3$. Este es el valor de densidad real obtenido para la composición A.

ES 2 351 759 A1

En cuanto a la obtención de la composición B, se sigue un procedimiento muy similar al del caso anterior. En este caso se parte también de 100 g y se añade un 2.5% en peso de circonia (ZrO_2) a partir de un alcóxido de circonio. Este isopropóxido de circonio viene diluido en una solución de etanol al 70% en peso y hay que tenerlo en cuenta para hacer los cálculos finales.

Los pesos moleculares del ZrO_2 y del $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ son 123,22 y 327,57 mol/g respectivamente por lo que el porcentaje en peso de ZrO_2 frente al alcóxido será del 37.6%. Como el alcóxido viene diluido al 70% en peso multiplicaremos aquel porcentaje por 0,7 y obtendremos 26.33%. Teniendo en cuenta los porcentajes en peso de la alúmina (97.5%) y de la circonia (2.5%) para los 100 g de alúmina necesitaríamos pesar 2,564 g de circonia, y considerando la dilución del alcóxido al 70% nos quedaría pesar 9.738 g de isopropóxido de Zr para tener la composición elegida. Este peso de alcóxido se diluye al 50% en peso en etanol absoluto y a continuación se añade gota a gota sobre la suspensión de alúmina que está siendo agitada para su buena homogenización. Todo este proceso hasta aquí descrito se ha de realizar en una cámara de guantes bajo atmósfera de N_2 para evitar la hidrólisis del alcóxido correspondiente. La suspensión es a continuación secada < 70°C bajo agitación magnética y finalmente se introduce en una estufa de laboratorio a 120°C para su secado completo. El polvo seco y algo aglomerado se tamiza por debajo de 63 μm para tenerlo listo a la hora de introducirlo en un horno de laboratorio hasta una temperatura final de 850°C/2 h, con una rampa de subida de 10°C/min. Con este proceso tendríamos ya la composición B requerida. El valor de la densidad real por picnometría de helio de esta composición B es de 3,9975 g/cm³.

El siguiente paso es mezclar en la proporción en volumen los porcentajes correspondientes (80/20) de ambas composiciones denominadas A y B. Para ello se emplea un bote de polipropileno adecuado y se acompaña la mezcla con una cantidad en peso de bolas de circonia-itra (3 mm diámetro) en torno a cinco veces el peso de la misma y con la cantidad suficiente de alcohol isopropílico (2-propanol) como medio líquido de homogenización. El tiempo de inmersión en el molino de rulos correspondiente deberá tener al menos una duración de unas 72 h. A partir de aquí el material está listo para ser secado y finalmente tamizado por debajo de 63 μm antes de ser introducido en una prensa isostática para conformar en verde las piezas cerámicas correspondientes. También será posible, tras el correspondiente estudio de las variables al respecto, atomizar estos polvos para un mejor manejo tanto de los mismos como del sinterizado de las piezas finales.

Precisamente, el conformado de piezas mediante prensado isostático a 200 MPa y su posterior tratamiento a 1475°C/1 h origina materiales como el expuesto en la Figura 3.

Las microestructuras del mismo material se pueden contemplar en la Figura 4.

El comportamiento mecánico de sendas probetas de 6 x 4 x 40 mm se analizó en un equipo de ensayos universales de la casa INSTRON (modelo 8562) por el método de flexión en cuatro puntos, siendo los resultados de las dos composiciones obtenidas los que se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2

	Resistencia a la flexión σ_f MPa	Tenacidad K_{Ic} MPa.m ^{1/2}	Tenacidad K_{I0} MPa.m ^{1/2}
Z12Ce + 20% γ A + Ta ₂ 5Z (80/20)	711,89	10,09	5,95

Ejemplo 2

La segunda composición elegida fue:

- Composición A60%/B40% (% en volumen) de las siguientes mezclas:

a) A = (ZrO_2 12%molCeO₂) + 20%vol γ -alúmina

b) B = Alúmina + 2.5%(peso) ZrO_2 .

Las materias primas intervinientes de partida son:

- Alúmina:

a) Taimei (TM-DAR) (γ -Al₂O₃)

ES 2 351 759 A1

- Circona:

a) Daichi (TZP-12% molarCeO₂)

5 - Isopropóxido de Zr (Sigma-Aldrich) (C₁₂H₂₈O₄Zr)

- Cloruro de aluminio (AlCl₃, 99.9% de pureza) (Sigma-Aldrich).

10 La realización de la segunda composición (60/40) es totalmente equivalente en su desarrollo a la descrita en el primer ejemplo salvo en la concentración final respectiva.

El comportamiento mecánico de sendas probetas de 6 x 4 x 40 mm se analizó en un equipo de ensayos universales de la casa INSTRON (modelo 8562) por el método de flexión en cuatro puntos, siendo los resultados de las dos composiciones obtenidas los que se exponen en la Tabla 3.

15 TABLA 3

20		Resistencia a la flexión σ_f MPa	Tenacidad K_{Ic} MPa.m ^{1/2}	Tenacidad K_{I0} MPa.m ^{1/2}
25	Z12Ce + 20% γ A + Tai2,5Z (60/40)	634,13	9,31	5,1

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto nanoestructurado que comprende:

- a) ZrO_2 estabilizada con CeO_2 , con un tamaño medio de partícula entre 50 y 1000 nm, dopada con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una concentración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 5% y 50% en volumen con respecto al total de (a) y con tamaños medios inferiores a 50 nm.
- b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un tamaño medio de partícula entre 150 y 400 nm, dopada con ZrO_2 , con un tamaño medio de partícula ≤ 40 nm y una concentración de ZrO_2 entre 0.5% y 5% en peso con respecto al total de (b).

2. Material según la reivindicación 1, donde la concentración de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es del 20% en volumen con respecto al total de (a) y la concentración de ZrO_2 es del 2.5% en peso con respecto al total de (b).

3. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la concentración de CeO_2 está entre 10% y 12% molar con respecto al total de la ZrO_2 estabilizada con CeO_2 .

4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la concentración de (a) está entre 60% y 80% en volumen con respecto al total del material.

5. Procedimiento de preparación del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla de una suspensión de polvo de ZrO_2 estabilizada con CeO_2 con una disolución de una sal o un alcóxido de aluminio
- b) secado de la suspensión obtenida en la etapa (a),
- c) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (b),
- d) tratamiento térmico del polvo tamizado obtenido en la etapa (c),
- e) mezcla de una suspensión de polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una disolución de una sal o un alcóxido de circonio.
- f) secado de la suspensión obtenida en la etapa (e),
- g) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (f),
- h) tratamiento térmico del polvo tamizado obtenido en la etapa (g),
- i) mezcla y suspensión de los polvos obtenidos en las etapas (d) y (h),
- j) secado de la suspensión obtenida en la etapa (i),
- k) tamizado del polvo seco obtenido en la etapa (j),
- l) conformado del polvo tamizado obtenido en la etapa (k) y
- m) sinterizado del polvo conformado obtenido en la etapa (l).

6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde en la etapa (a) se mezcla una suspensión de polvo de ZrO_2 estabilizada con CeO_2 en un alcohol a una concentración entre 60-75% en peso con una solución de una sal de aluminio diluida en un alcohol a una concentración entre 95-97% en peso.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde el alcohol es etanol absoluto.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde en la etapa (a) se utiliza un alcóxido de aluminio.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde la etapa (b) se lleva a cabo en dos pasos: primero a una temperatura $\leq 70^\circ\text{C}$ y segundo a una temperatura entre $110\text{-}120^\circ\text{C}$ durante un periodo de tiempo de al menos 24 horas.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, donde la etapa (c) se lleva a cabo a una abertura de malla $\leq 63\text{ }\mu\text{m}$.

ES 2 351 759 A1

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, donde la etapa (d) se lleva a cabo mediante un calentamiento con una rampa entre 5 y 10°C/min hasta una temperatura final entre 800 y 1000°C, que se mantiene durante un periodo de tiempo entre 1 y 3 h.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, donde en la etapa (e) se mezcla una suspensión de polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un alcohol a una concentración entre 60-75% en peso con una solución de un alcóxido de circonio diluido en un alcohol en una concentración entre 50-55% en peso.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el alcohol es etanol absoluto.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 13, donde el alcóxido de circonio utilizado en la etapa (e) es isopropóxido de circonio.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14, donde la etapa (f) se lleva a cabo en dos pasos: primero a una temperatura \leq a 70°C y segundo a una temperatura entre 110-120°C durante un periodo de tiempo de al menos 24 h.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 15, donde la etapa (g) se lleva a cabo a una abertura de malla \leq a 63 μm .

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 16, donde la etapa (h) se lleva a cabo mediante un calentamiento con una rampa entre 5 y 10°C/min hasta una temperatura final entre 850-1000°C, que se mantiene durante un periodo de tiempo entre 1-3 h.

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 17, donde en la etapa (i) se mezclan los polvos obtenidos en las etapas (d) y (h) y se suspenden en un alcohol, sometándose a molienda durante un periodo de tiempo de al menos 72 h.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el alcohol es isopropanol.

20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 19, donde la etapa (f) se lleva a cabo a una temperatura \leq 70°C.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 20, donde la etapa (j) se lleva a cabo a una temperatura \leq 70°C.

22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 21, donde la etapa (l) se lleva a cabo mediante prensado isostático en frío o cualquier otro medio de conformado cerámico seleccionado de la lista que comprende colaje, colaje presión y colaje en cinta.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 22, donde la etapa (m) se lleva a cabo a una temperatura entre 1450°C y 1500°C.

24. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para la fabricación de un producto seleccionado de la lista que comprende prótesis de rodilla, prótesis de cadera, componentes mecánicos para bombas, implantes dentales, baterías alcalinas, componentes cerámicos para neurología estereotáctica y herramientas de corte.

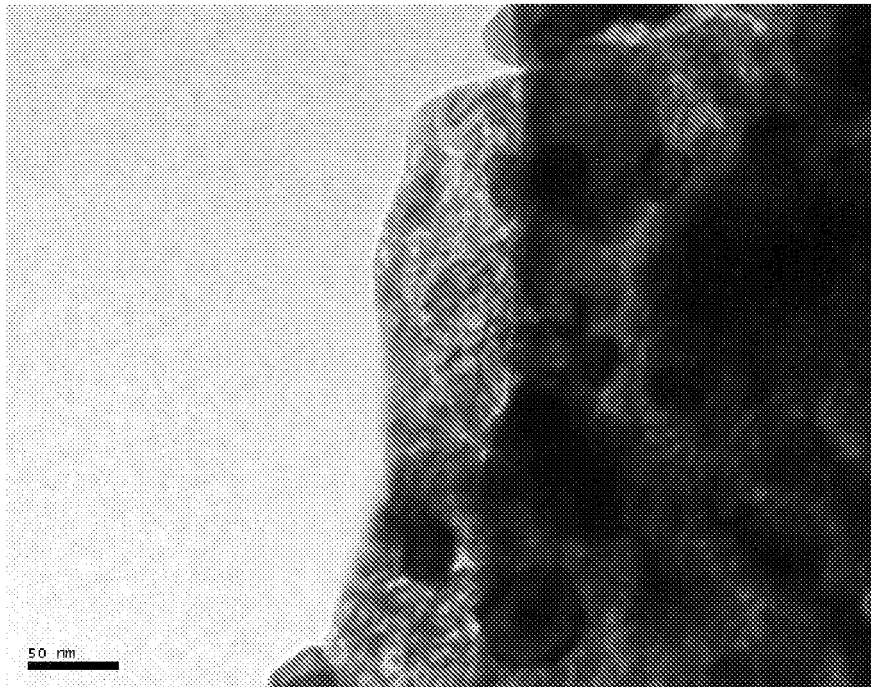


FIG. 1

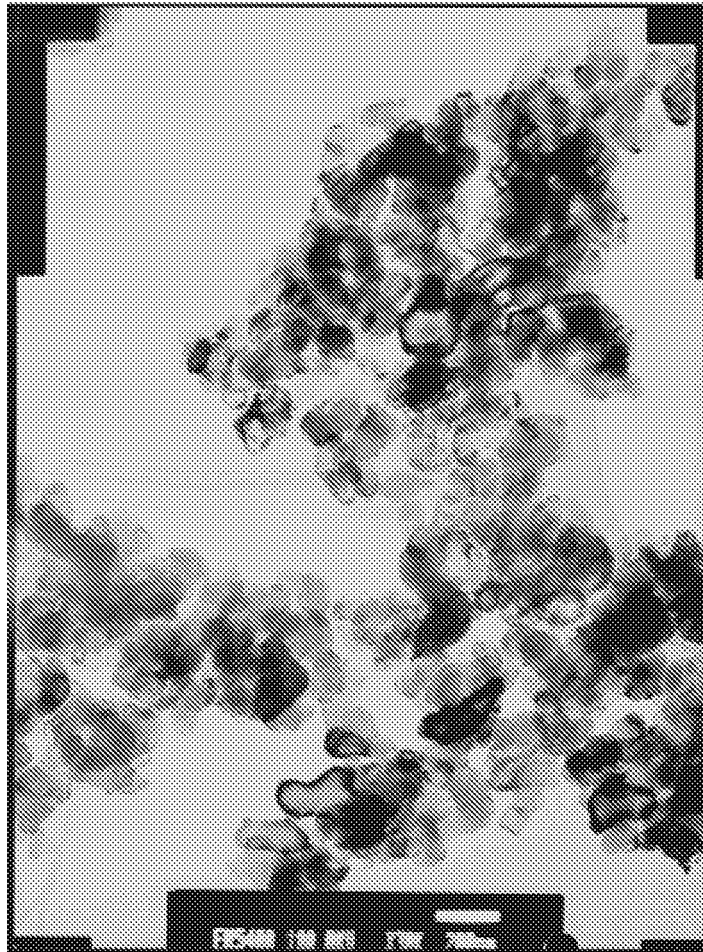


FIG. 2

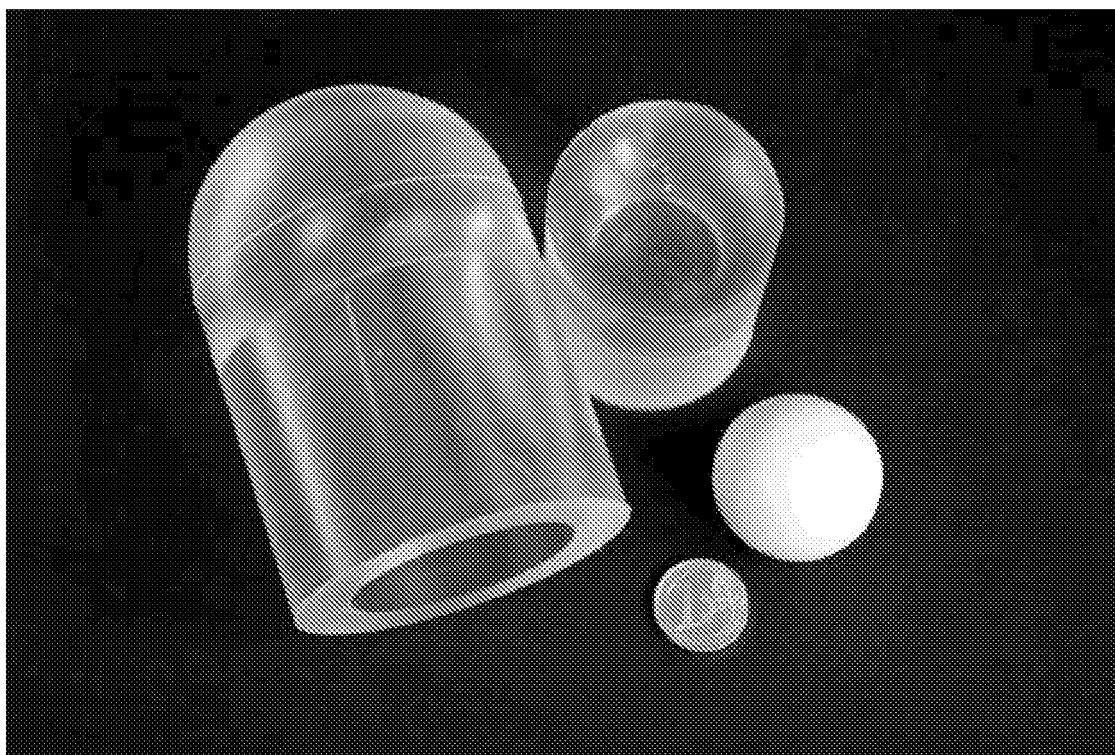


FIG. 3

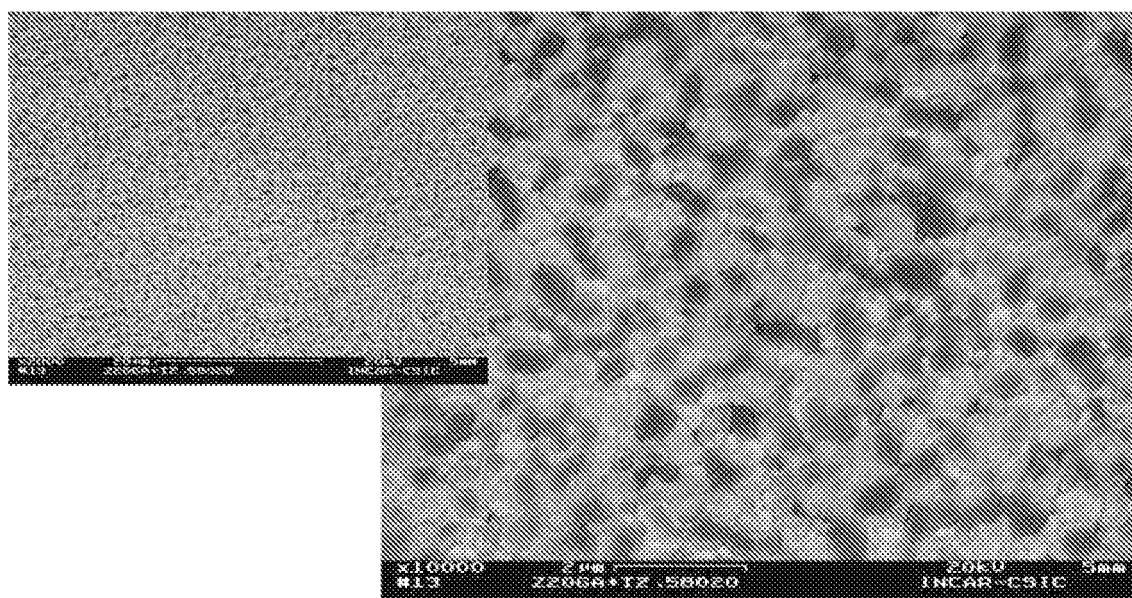


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930516

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.07.2009

③② Fecha de prioridad: **00-00-0000**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B35/48** (2006.01)
C01G25/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ZAHIR, mD. H. et al. "Preparation and characterization of mesoporous ceria-zirconia-alumina nanocomposite with high hydrothermal stability" Journal of Materials Research Noviembre 2007 Vol. 22 Nº 11 páginas 3201-3209.	1-24
A	SZUTKOWSKA, M.; BONIECKI, M. et al. "Crack growth resistance of Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (nano) (12mol% CeO ₂) ceramics" Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Mayo 2007. Volumen 22 Nº 1 páginas 41-44; apartado 2.	1-24
A	MITRA, N.K. et al. "Effect of CeO ₂ in the sintering behaviour of zirconia-alumina composite" Ceramics International 2002 Vol. 28 páginas 827-833; apartado 2.	1-24

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº: TODAS

Fecha de realización del informe
24.11.2010

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B, C01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,NPL,XPESP,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita:

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-24
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-24
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ZAHIR, mD. H. ET AL Journal of Materials Research Noviembre 2007 Vol.22 N°11 páginas 3201-3209.	
D02	SZUTKOWSKA, M.; BONIECKI, M. ET AL Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. Mayo 2007. Volumen 22 N°1 páginas 41-44.	
D03	MITRA, N.K. ET AL Ceramics International 2002 Vol.28 páginas 827-833.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un material compuesto nanoestructurado que comprende por una parte ZrO_2 estabilizada con CeO_2 y dopada con nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por otra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con nanopartículas de ZrO_2 . Así mismo, es objeto de la presente invención el procedimiento de preparación de dicho material y sus distintos usos.

El documento D01 describe la preparación y caracterización de un nanocomposite mesoporoso que comprende CeO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 . Dicha preparación comprende el uso de sus alcóxidos como materiales precursores. Se consigue una alta estabilidad hidrotérmica en el sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ para una relación molar igual a 10:10:80.

En el documento D02 la tenacidad de cerámicas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (nano)(12 mol% CeO_2). Dichas cerámicas se obtienen a partir de la mezcla de ZrO_2 estabilizada con un 12% de CeO_2 y alúmina con un 10% de ZrO_2 (apartado 2).

En el documento D03 se estudia el efecto de CeO_2 sobre la sinterización del composite zircona-alúmina. Para la obtención de dicho composite se utiliza un procedimiento de gelificación a partir de los hidrogeles $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y ZrOCl_2 que será mezclado con distintas cantidades de CeO_2 (apartado 2).

La diferencia entre el objeto de la presente invención y los documentos D01-D03 radica en que ninguno de dichos documentos divulga un material compuesto nanoestructurado que comprenda por una parte ZrO_2 estabilizada con CeO_2 y dopada con nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por otra $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con nanopartículas de ZrO_2 mejorando con ello sus valores de tenacidad. Además, no sería obvio para un experto en la materia la obtención de dicho material a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicaciones 1-24 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de L.P.